

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特 許 公 報

④ 公告 昭和48年(1973)3月16日

発明の数 1

(全5頁)

1

2

④ 不飽和ジカルボン酸のジ(パーフルオルアルキ
ル)エステルの製法

① 特 願 昭45-113153

② 出 願 昭45(1970)12月18日

優先権主張 ③ 1969年12月19日 ④ アメ
リカ国 ⑤ 886723

⑦ 発 明 者 マーティン・ネル

アメリカ合衆国ニューヨーク州ア
シニング・バサム・ロード4
ビータ・クレム・チャック

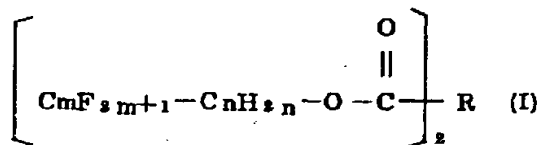
同

アメリカ合衆国ニューヨーク州ヨ
ークタウン・ハイツ・アブランド・
ロード148⑧ 出 願 人 チバ・ガイギー・アクチエンゲゼ
ルンシャフトスイス国バーゼル市クリベック・
ストラッセ141

⑨ 代 理 人 弁理士 中島宣彦

発明の詳細な説明

本発明は、式



(この式でmは3~18、好ましくは6~12そ
して最も好ましくは6~10の整数であり、nは
2~10、好ましくは2または3そして最も好ま
しくは2でありそしてRはフマル酸、マレイン酸、
シトラコン酸、メサコン酸またはイタコン酸、好
ましくはマレイン酸またはフマル酸から誘導され
たエチレン性の不飽和炭化水素基である)

で表わされるエステル化合物の製法に関するもの
である。

これらエステル化合物を重合することによつて、
優秀な汚れ防止性をもつ織物仕上剤を生成するの
に価値のある重合体となすことができる。このよ
うな重合体を含む配合物で処理された織物の撥油
性および撥水性は一般に繰返し行う洗たくおよび
ドライ・クリーニングに対し堅ろう性であるので、
長期間それらの優秀な汚れ防止性を保持している。

本発明方法によつて作られる単量体の殊に好ま
しい重合体はビスー(1・1・2・2-テトラヒ
ドロパーフルオルノニル)-フマルートの重合体
である。

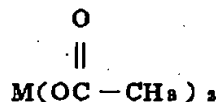
本発明方法を使つて作ることのできる化合物自
体は当社のスイス特許第495386号に記載し
てある。

本発明の時点まで、このようなエステル化合物
の製造に採用された方法はしばしば不経済であつ
て、場合によつては極めて長い反応時間を要した。
本発明方法によれば、式



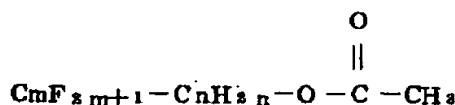
(この式でmとnとは前に与えた意味をもちとし
てXはよう素、臭素または塩素、好ましくはよう
素である)

で表わされるポリフルオルアルキルハライドを式



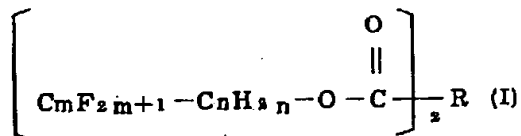
(この式でMはカドミウムと鉛と水銀と亜鉛とか
ら選ばれた金属である)

で表わされる酢酸塩と反応させることにより、式



3

(この式で m と n とは前に与えた意味をもつ)
で表わされるポリフルオルアルキルアセテートを生成させそしてこのポリフルオルアルキルアセテートをフマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、メサコン酸またはイタコン酸またはこれらの酸のジ一低級アルキルエステルと反応させることにより、式



で表わされるエステルを生成させるのである。

前記の式(Ⅰ)で示されるポリフルオルアルキルハライドは、当技術におけるそれ自体公知の方法によつて作られる。例えば、前記一般式のポリフルオルアルキルアイオダイドの製法はアメリカ特許第 3145222 号の明細書に記載されている。

なお、前記のパーフルオルアルキル基は鎖長の異なる基の混合物であることができそして一般には混合物であることを理解され度い。その理由は、その基礎原料は、鎖長の異なるパーフルオルアルキルハライドを生成するテロメリゼーション法によつて得られるからである。鎖長の一定している原料は、所望により、当技術において知られた分離または合成技術によつて容易に得られる。

式(Ⅰ)のエステルに相当するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの既知の製法は式(Ⅰ)のエステルを製造するのに不満足であることが判つた。例えば、カルボン酸のアルカリ金属塩と前記パーフルオルアルキルハライドとの反応は、副反応であるオレフィンへの変換率が非常に高い。このようなオレフィンへの変換副反応がおこるのは望ましくないことであり、本発明方法においてはこの副反応が最小限度にへつている。

本発明方法においては前記のポリフルオルアルキルハライドと特殊な金属酢酸塩とを、2:1ないし 1:3 そして好ましくは 1:1 のハロゲン化物対酢酸塩のモル比を使つて反応させる。この反応の温度は約 125~225℃ そして好ましくは 150~190℃ である。

この反応を約 1~30 時間行うのが有利である。

また、酢酸をそれら反応体の溶媒として作用するのに十分な量で使う。さらに密閉系内で、前記

4

反応温度で自発的圧力の下で反応させる。

こうして生成されたポリフルオルアルキルアセテートを、次のエステル交換反応で使うために単離する。

なお、前記の酢酸塩の代りに所望によつては水銀、鉛、カドミウムまたは亜鉛の酸化物を使うことができる。その理由は、相当する酢酸塩がその酢酸溶媒中で生成されるからである。

本発明方法において使う酢酸塩としては、酢酸カドミウムおよび酢酸鉛が好ましい。

前記のエステル交換反応において酸のジ一低級アルキルエステルを使う場合には、ジ一低級アルキルエステル対ポリフルオルアルキルアセテートのモル比は好ましくは 1:2 ないし 1:5 である。

このエステル交換反応を約 100~200℃ そして好ましくは約 125~150℃ の温度範囲内で約 1~30 時間行うのが有利である。この反応を大気圧の下でまたは所望ならば中程度の減圧条件の下で行う。マレイン酸またはシトラコン酸またはその低級アルキルエステルを使う場合には、相当するフマル酸またはメサコン酸の形に著しく変化するのを避けたいならば、130℃ 以下の温度を採用するのが好ましい。しかし、大抵の場合に、この変化は起つたとしても重要ではない。その理由は、前記スイス特許第 495386 号の明細書に記載されているような汚れ防止仕上剤に使う重合体を生成することにおいては、式(Ⅰ)のエステル単量体の有効利用に有害でないからである。

なお、本明細書において低級アルキルとあるのは炭素原子 1~4 個をもつアルキルを意味する。従つて、前記ポリフルオルアルキルアセテートとのエステル交換反応においてジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステルまたはジブチルエステルを使うことができる。

そのエステル交換反応においては、当技術において知られている触媒に類似する適当なエステル交換触媒を一般にどれでも使うことができる。使用された触媒の中にはジブチルすずオキサイド、ジブチルすずアセテート、チタンイソプロピレート、アルミニウムイソプロポキシド、p-トルエンスルホン酸およびスルホン化されたポリスチレン(アンバーリスト 15)がある。触媒の使用量には制限を設けない。一般に、ジカルボン酸またはジエステルの 2~5 モルについて 1 モルの触媒

5

を使うことができる。なお、ジ-酸またはジエステル3モルについて触媒約1モルが非常に満足である。

次に実施例によつて本発明をさらに具体的に説明する。

例 1

1・1・2・2-テトラヒドロパーフルオルノニルアイオダイド52.5gと無水酢酸カドミウム23.0gと氷酢酸175mlとをオートクレーブの中でかきまぜながら180~185℃で75 lbs/in²の圧力の下で16時間加熱する。こうして反応させた混合物を水350mlで洗う。その油状の下層を炭酸水素ナトリウム溶液30mlで洗う。その水層をクロロホルムで抽出しそして抽出液を上記の油に加えて蒸留する。こうして2~8 mmHgで60~84℃で沸騰する1・1・2・2-テトラヒドロパーフルオルノニルアセテート39.1g(理論の85.8%の収率)が得られる。

例 2

1・1・2・2-テトラヒドロパーフルオルノニルアイオダイド52.4gと酢酸鉛64.92gと氷酢酸200mlとを190~195℃で21時間反応させる。この混合物を0~10℃に冷却しそして水500mlで洗い、濾過しそしてこうして生成した2つの層を分ける。水層をクロロホルムで抽出しそしてこの抽出液をその油層に加えて炭酸水素ナトリウムで中和する。蒸留すれば、10 mmHgで83~86℃で沸騰する1・1・2・2-テトラヒドロパーフルオルノニルアセテート38.84g(収率85%)を生成する。

例 3

1・1・2・2-テトラヒドロ(C₈~C₁₀)パーフルオルアルキルアイオダイドから成るテロマーアイオダイド混合物55.8gと無水酢酸鉛64.92gと酢酸220mlとを190~195℃で21時間加熱する。こうして反応させた混合物を例2に記載したように処理する。蒸留すれば、12mmHgで80~120℃で沸騰する。テロマー(C₈~C₈)1・1・2・2-テトラヒドロパーフルオルアルキルアセテート混合物39.55gを生成する。収率は理論の80.6%である。なお、上記パーフルオルアルキルアイオダイドは次の近似的重量組成

6

C ₈ F ₁₈ CH ₂ CH ₂ -I	27.1%
C ₈ H ₁₇ CH ₂ CH ₂ -I	59.4%
C ₁₀ F ₂₁ CH ₂ CH ₂ -I	12.1%

5

をもち、すなわち大体C₈28%, C₈60%およびC₁₀12%を含む。

例 4

例3において、酢酸鉛の代りに酢酸カドミウム・2水和物26.65gを使つて180℃で16時間加熱して反応させる。蒸留すれば、所望の1・1・2・2-テトラヒドロパーフルオルアルキルアセテート40.98g(収率83.6%)を生成する。

例 5

例3において、酢酸鉛の代りに酸化カドミウム12.84gを使いそしてその反応混合物を180℃で約15時間加熱する。蒸留すれば、1・1・2・2-テトラヒドロパーフルオルアルキルアセテート42.35g(収率86.3%)を生成する。

例 6

例1において、酢酸カドミウムの代りに当量の酢酸第2水銀または酢酸亜鉛水和物を使つて、それぞれ225℃で1時間または125℃で21時間反応させる。

それぞれの場合の目的生成物の収量は次のとおりであつた。

- (a) 酢酸第2水銀を使つた場合: 収量=38.2g (収率=83.9%)
 (b) 酢酸亜鉛水和物を使つた場合: 収量=39.7g (収率=87.0%)

例 A

例3で得た1・1・2・2-テトラヒドロパーフルオルアルキルアセテート混合物22.8gとフマル酸ジメチル2.9gとp-トルエンスルホン酸0.9gとを水トラップと冷時器とを備えた50mlのフラスコに仕込む。こうして生成した溶液を窒素ガスの下で125℃で10.5時間そして次に150℃で18.5時間かきまぜる。この反応混合物を室温に冷却し、クロロホルム50mlを加えそしてこの溶液を温水50mlで洗う。そのクロロホルムを蒸留しそして残分を1~4mmHgで60~80℃で蒸留すれば生成物17.69gを生成する。その残分を熱いヘプタンから再結晶すれば、73~76℃で融解するビス(1・1・2・2-テト

7

8

ラヒドロパーフルオールアルキル)フマレート
15.3g(収率84.2%)を与える。

例 B

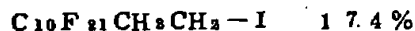
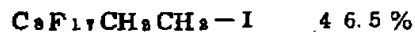
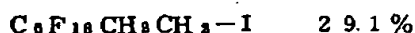
例Aの一般的方法によつて、例1において作つた1・1・2・2-テトラヒドロパーフルオールノ
ニルアセテート48.0gとフマル酸ジブチル5.7
gとp-トルエンスルホン酸1.9gとを200ml
のフラスコ内で反応させる。なお、この反応混合
物を480mmHgの圧力の下で165℃で27時
間反応させる。蒸留すれば、ビス(1・1・2・
2-テトラヒドロパーフルオールノニル)フマレ-
ート24.4g(収率88.6%)を生成する。

例 C

例Bにおいてp-トルエンスルホン酸触媒の代
りに酢酸亜鉛0.5gおよび水素化リチウム0.05
gを使う。その反応混合物を大気圧の下で165
℃で16時間加熱する。蒸留すれば、所望のフ
マル酸エステルを68.1%の収率で生成する。

例 D

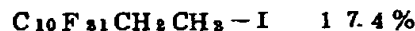
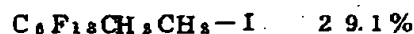
次の近似的重量組成



をもつパーフルオールアルキルアイオダイドから作
られた1・1・2・2-テトラヒドロパーフルオ
ールアルキルアセテート58.5gとフマル酸ジメチ
ル43.5gとp-トルエンスルホン酸1.62gと
を混合して、窒素ガス流の中で11インチHgの
圧力の下に保ちながら170℃で24時間加熱す
る。この反応の終りにこの溶液を冷却しそしてク
ロロホルム1200mlで希釈する。このクロロホ
ルム溶液を水300mlで2回、10%の炭酸水素
ナトリウム溶液で1回そしてさらに水500mlで
洗う。そのクロロホルムを留去しそして残分を真
空蒸留すれば、60~100℃/100~150
mmHgで沸騰する区劃1(回収された1・1・2・
2-テトラヒドロパーフルオールアルキルアセテ-
ート26.0g)と100~200℃/90~100
mmHgで沸騰する区劃2[ビス(1・1・2・2-
テトラヒドロパーフルオールアルキル)フマレ-
ート25.0g]とを与える。この生成物は64~
69℃の融点範囲をもつ。

例 E

次の近似的重量組成



をもつパーフルオールアルキルアイオダイドから作
られた1・1・2・2-テトラヒドロパーフルオ
ールアルキルアセテート45.0gとフマル酸ジメチ
ル37.5gとスルホン化されたポリスチレン(ア
ンバーリスト15)38gとを混合しそして窒素
気流中で11インチHgの圧力の下で170℃で
24時間加熱する。反応し終えたら、この溶液を
100℃に冷却しそしてそのアンバーリスト15
を濾去する。この反応混合物を真空蒸留すること
により、60~100℃/100~150mmHg
で沸騰する区劃の1・1・2・2-テトラヒドロ
パーフルオールアルキルアセテート14.7gを除く。
その残りの物質すなわちビス(1・1・2・2-
テトラヒドロパーフルオールアルキル)フマレ-
ート23.2gは64~69℃の融点範囲をもつ。

以上、本発明を詳細に説明したが本発明の構成
の具体例を要約すれば次のようである。

25 1. 式



においてmが6~12であり、nが2でありそ
してXがよう素原子であるものを使う後記特許
請求の範囲に記載の方法。

2. Mはカドミウムまたは鉛である後記特許請求
の範囲に記載の方法。

3. フマル酸を使う後記特許請求の範囲に記載の
方法。

4. 反応(a)を150~190℃で行いそして反応
(b)においてジ低級アルキルエステル対ポリフル
オールアルキルアセテートのモル比を1:2ない
し1:5とする後記特許請求の範囲に記載の方
法。

5. 反応(b)を触媒として十分な量のp-トルエン
スルホン酸の存在の下で125~150℃で行
う前項4に記載の方法。

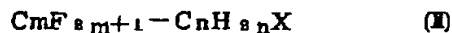
6. 反応(a)を約1~30時間行いそして反応(b)を
約1~30時間行いう前項4に記載の方法。

9

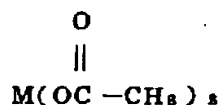
10

⑤特許請求の範囲

1 (a)式



(この式でmは3~18の整数であり、nは2~10の整数でありそしてXはハロゲン原子、酸素原子または塩素原子である)
で表わされるポリフルオルアルキルハライドを式

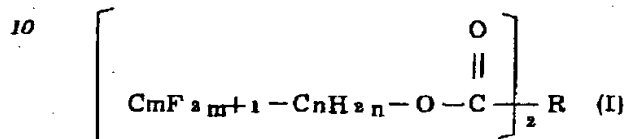


(この式でMはカドミウムと鉛と水銀と亜鉛とから選んだ金属である)
で表わされる酢酸塩と反応させることにより、式



(この式でmとnとは前に与えた意味をもつ)
で表わされるポリフルオルアルキルアセテートを生成させ、そして

(b) 上記のポリフルオルアルキルアセテートをフマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、メサコン酸またはイタコン酸またはこれらの酸のジ低級アルキルエステルと反応させそしてこの反応混合物から式



(この式でmとnとは前に与えた意味をもちそしてRはフマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、メサコン酸またはイタコン酸から誘導されたエチレン性の不飽和の炭化水素基である)
で表わされるエステル化合物を単離することから成る、上記一般式(II)で表わされるエステルの製法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)